

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)06-0492-06

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024060492

南瓜皮的氧化改性及其对Cu(II)和Pb(II)的吸附性能研究*

陈佑宁**, 张润浦, 黄金鸿, 王敏

(咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要: 文章以农业废弃物南瓜皮(PP)为原材料, 采用H₂O₂对其进行改性, 制备了氧化南瓜皮(OPP)生物吸附剂。采用红外光谱、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)对改性前后的吸附剂进行表征, 研究OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附性能。结果表明: OPP对于Cu(II)和Pb(II)的吸附量明显增加, 在pH值为5时, 对Cu(II)和Pb(II)最大吸附量分别为238.09 mg/g和338.98 mg/g, Cu(II)和Pb(II)的吸附等温线均符合Langmuir吸附等温模型, 说明吸附过程为单分子层吸附, 2种金属离子的吸附动力学均符合准二级动力学方程。经过5次吸附-解吸循环实验, OPP的吸附量没有发生显著变化, 表明OPP具有良好的重复使用性能, 在重金属废水的处理中有潜在的应用前景。

关键词: 农业废弃物, 南瓜皮, 双氧水, 重金属离子, 吸附

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

1 前言

重金属污染的主要来源是工业污染, 其次是交通污染和生活垃圾污染, 其中工业污染大多通过废渣、废水、废气排入环境^[1-2]。重金属具有富集性, 很难在环境中降解, 同时具有生物累积性, 易在人和动物、植物中富集^[3-5]。铅(Pb)是重金属污染中毒性较大的一种, 一旦进入人体将很难排出, 能直接损伤人的脑细胞, 特别是胎儿的神经系统, 可造成先天智力低下^[6]。铜(Cu)是生命所必需的微量元素, 但过量的Cu对人和动植物都有害^[7]。重金属废水是对环境污染最严重和对人类危害最大的工业废水之一, 处理重金属废水的方法有中和沉淀法、硫化物沉淀法、隔膜电解法、离子交换法和吸附法等^[8-11], 其中吸附法因具有成本低、高效、

操作简单、实用等优点而被广泛应用^[12-13]。

研究表明, 吸附材料可分为天然矿物吸附材料、改性合成吸附材料和生物基吸附材料^[14-17]。南瓜广泛种植于世界各地, 在南瓜的深加工过程中会产生大量副产物——南瓜皮, 其常被作为废弃物处理, 综合利用程度低。南瓜皮含有羟基、羧基等基团, 能够与金属离子发生反应, 在重金属离子的吸附方面具有广阔的应用前景^[18]。未改性南瓜皮具有吸附容量小、吸附速率低等缺点, 故需对其进行改性。目前改性方法主要有酸碱处理、高温热处理、氧化改性等, 其中酸碱改性在处理过程中易造成废液排放问题, 高温热处理对仪器和操作要求较高、改性成本高。

本文以农业废弃物南瓜皮为原料, 采用双氧水对其进行氧化改性, 制备高效吸附剂, 并

* 收稿日期: 2024-03-01

基金项目: 陕西省科技计划项目(项目号2024GX-YBXM-396); 咸阳市科技计划项目(项目号L2022-XCZX-002); 大学生创新创业训练计划项目(项目号202310722055)。

作者简介: 陈佑宁(1978—), 教授, 主要从事分离材料方面的研究。

**通信作者: 陈佑宁, E-mail: cyn5363@163.com.

引用本文: 陈佑宁, 张润浦, 黄金鸿, 王敏. 南瓜皮的氧化改性及其对Cu(II)和Pb(II)的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(6): 492-497.

Citation: CHEN You-ning, ZHANG Run-pu, HUANG Jin-hong, WANG Min. Oxidative Modification of Pumpkin Peel and Its Adsorption Performance for Cu(II) and Pb(II) [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(6): 492-497.

研究其对Cu(II)和Pb(II)的吸附性能,为南瓜皮在废水处理方面的实际应用提供理论依据,为开发运行成本低、吸附能力强、处理效率高、环保效益好的新型吸附剂提供理论指导。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

南瓜皮(陕西省咸阳市农村收集), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市福晨化学试剂厂), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (AR,天津市福晨化学试剂厂),其他试剂均为分析纯。

TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司),novAA400型原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司),DX-2700XRD衍射仪(德国布鲁克公司),K-Alpha X射线光电子能谱仪(美国Thermo Fisher公司)。

2.2 氧化南瓜皮的制备

2.2.1 南瓜皮预处理

将南瓜皮洗净、晾干后,将其浸泡在1 mol/L的NaOH水溶液和乙醇按4:1的体积比组成的混合试剂中,南瓜皮质量与混合试剂体积比为9:1,室温浸泡12 h,过滤,用蒸馏水洗涤滤渣至中性,干燥得到预处理的南瓜皮吸附剂备用。

2.2.2 氧化改性

取预处理南瓜皮置于一定量5%的过氧化氢(H_2O_2)溶液中,45 °C下搅拌12 h;抽滤,用蒸馏水洗至澄清,干燥得到改性南瓜皮备用。

分别将天然南瓜皮和氧化南瓜皮粉碎得到天然南瓜皮(PP)和氧化南瓜皮(OPP)生物吸附剂。

2.3 吸附剂表征

用FT-IR红外光谱仪(德国布鲁克公司)、X射线衍射仪(D2型,德国布鲁克)、X射线光电子能谱分析仪(美国Thermo Fisher公司)对吸附剂进行表征。

2.4 吸附性能测试

在研究pH值对吸附量的影响时,用HAc-NaAc缓冲溶液调节Cu(II)和Pb(II)标准溶液(初始浓度为400 mg/L)的pH值分别为1~7,分别加入0.2 g OPP,置于恒温振荡器(200 r/min)的水浴中,恒温振荡预定时间。吸附完成后,过滤OPP,采用原子吸收光谱法(AAS)测定滤液中金属离子浓度。

在一系列250 mL锥形瓶中,分别加入0.2 g

OPP和100 mL Cu(II)和Pb(II)标准溶液(初始浓度范围为50~2000 mg/L, pH=5),置于恒温振荡器(200 r/min)的水浴中,恒温振荡预定时间。测定溶液中金属离子的浓度,计算OPP的吸附容量。

在一系列250 mL锥形瓶中,分别加入0.2 g OPP和100 mL Cu(II)和Pb(II)标准溶液(初始浓度为400 mg/L, pH=5),将锥形瓶放在恒温振荡器(200 r/min)的水浴中,恒温振荡预定时间,测定溶液中金属离子的浓度,计算OPP的吸附容量。以吸附量(q_e)与吸附时间(t)作图计算动力学参数。吸附量的计算如式(1)所示。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附量,mg/g; c_0 为金属离子的初始浓度,mg/L; c_e 为吸附完成后金属离子的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为吸附剂质量,g。

2.5 重复使用性能

将0.2 g OPP加入100 mL Cu(II)和Pb(II)标准溶液(初始浓度为400 mg/L, pH=5)中,吸附一定时间后,测定金属离子吸附量。过滤OPP,用超纯水将OPP清洗干净,再将其加入100 mL 0.1 mol/L HCl中,室温下搅拌12 h解吸出金属离子,测定溶液中金属离子浓度。过滤OPP,清洗并干燥,再进行金属离子吸附实验。重复该过程5次,评价OPP对金属离子吸附量的变化。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂的表征

对吸附前后的OPP进行红外光谱分析,结果如图1所示。由图1可知,吸附前后OPP主要官能团并没有发生变化,但是波数发生了一些

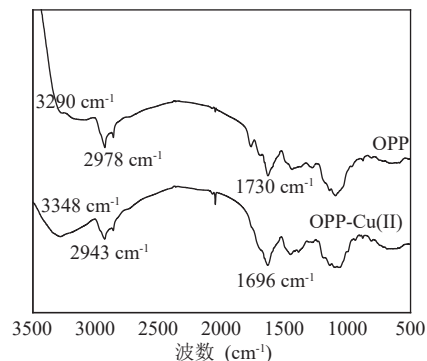


图1 红外光谱图。

Figure 1 Infrared spectrum.

改变。吸附前, OPP在3290、2978和1730 cm^{-1} 处的吸收峰分别由O—H、C—H和C=O的伸缩振动产生。吸附Cu(II)后, O—H吸收峰蓝移至3348 cm^{-1} , C—H和C=O分别红移至2943 cm^{-1} 和1696 cm^{-1} 。以上结果表明, OPP中O—H、C—H和C=O都参与了对Cu(II)的吸附。

对改性前后的南瓜皮进行XRD分析, 结果如图2所示。从图中可以得出, PP和OPP在衍射角 2θ 为 $15^\circ\sim 35^\circ$ 时变化明显, 出现明显的衍射峰。PP出现明显衍射峰 2θ 角度为 20.8° 、 28.2° , OPP在 20.8° 处衍射峰的峰面积要比改性前大, 且产生峰的高度也要比改性前的高, 说明OPP的结晶度变高, 暴露出来更多网络骨架, 用来吸附的比表面积增大^[19]。

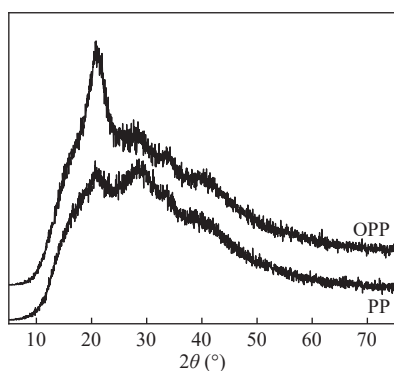


图2 XRD谱图.

Figure 2 XRD spectrum.

图3为改性和吸附前后南瓜皮的XPS宽谱图。分析宽扫描XPS谱图, 可以发现改性和吸附前后南瓜皮的结构发生了变化。图3中, Cu/OPP谱在935.2 eV处出现了Cu 2p的峰, 表明OPP成功吸附Cu(II)。

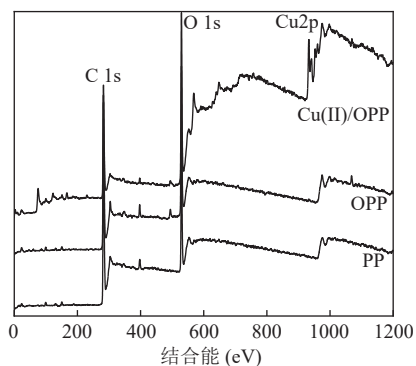


图3 XPS宽谱图.

Figure 3 XPS broadband spectrum.

3.2 吸附性能分析

3.2.1 pH值对吸附的影响

在其他条件相同的情况下, 改变溶液pH值, 探讨pH值对吸附的影响, 结果如图4所示。由图4可以看出, 当pH值由1增大到7时, OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附量均先增大后减小, pH值为5时吸附量达到最大。这是因为pH值较低时, 溶液中 H^+ 与金属离子竞争吸附, 导致吸附量不大; pH值 >6 时, 金属离子会产生氢氧化物沉淀, 对吸附量有一定影响。因此, 将溶液pH值控制在5进行吸附实验。

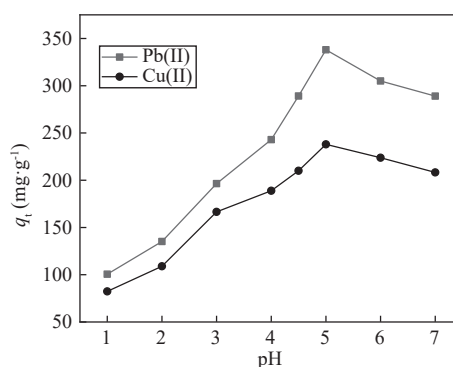


图4 pH对OPP吸附Cu(II)和Pb(II)的影响.

Figure 4 The effect of pH on the adsorption of Cu(II) and Pb(II) by OPP.

3.2.2 吸附等温线

OPP对Cu(II)和Pb(II)在 25°C 的吸附等温线见图5。由图5可知, 当Cu(II)和Pb(II)的平衡浓度为 400 mg/L , 达到饱和吸附时, 最大吸附量分别为 238.09 mg/g 和 338.98 mg/g 。其他条件相同, 采用PP对Cu(II)和Pb(II)进行吸附时, 最大吸附量分别为 188.50 mg/g 和 205.90 mg/g ,

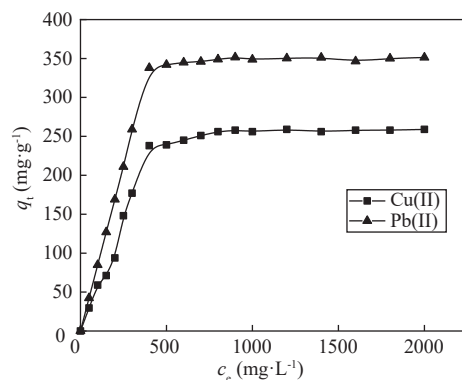


图5 OPP对Cu(II)和Pb(II)在 25°C 的吸附等温线.

Figure 5 The adsorption isotherms of OPP on Cu(II) and Pb(II) at 25°C .

说明改性后南瓜皮对Cu(II)和Pb(II)的吸附性能显著提升。

采用Langmuir吸附等温模型(式(2))、Freundlich吸附等温模型(式(3))进行拟合,结果如表1。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad (2)$$

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (3)$$

式中: c_e 为平衡吸附浓度, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/L; q_m 为饱和吸附量, mg/g; n 为与吸附强度有关的特征常数; k_F 为Freundlich吸附能力系数。

表1 Langmuir和Freundlich拟合参数。

Table 1 Langmuir and Freundlich fitting parameters.

金属离子	Langmuir 参数			Freundlich 参数		
	q_m (mg·g ⁻¹)	k_L	R_L^2	k_F	$1/n$	R_F^2
Cu(II)	305.8	0.810	0.9884	1.0589	0.6493	0.9229
Pb(II)	367.65	0.211	0.9965	1.5469	0.5781	0.9536

由表1可以得出, OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附更符合Langmuir吸附等温模型,表明吸附属于Langmuir单层吸附模型,这是化学吸附的必然结果。

3.2.3 吸附动力学

吸附动力学是评价OPP吸附性能的重要指标。由图6可知, OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附

量随着时间的变化而变化, 60 min以内, 吸附量随着时间显著升高, 随后变缓, 最后几乎不变。主要是因为随着时间的延长, Cu(II)和Pb(II)进入吸附剂的孔隙, 孔隙阻力增大, 吸附量增加缓慢, 直到平衡。

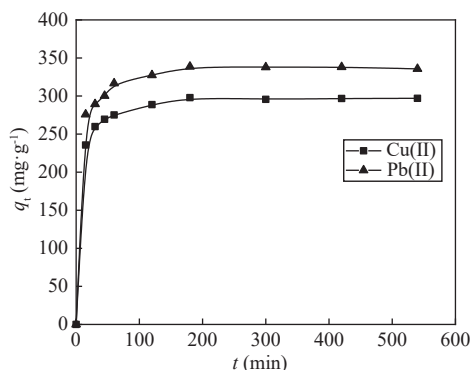


图6 OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附动力学。

Figure 6 The adsorption kinetics of OPP on Cu(II) and Pb(II).

用准一级动力学方程(式(4))、准二级动力学方程(式(5))对吸附动力学数据进行拟合,拟合结果和相关参数如表2。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: k_1 为准一级动力学方程常数; q_t 为 t 时刻的吸附量, mg/g; k_2 为准二级动力学方程常数, g·mg⁻¹·min⁻¹; q_e 为平衡吸附量, mg/g。

表2 吸附动力学拟合结果。

Table 2 The fitting results of adsorption kinetics.

金属离子	准一级动力学			准二级动力学		
	q_e (mg·g ⁻¹)	k_1 (min)	R_1^2	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R_2^2
Cu(II)	300.99	0.4382	0.9156	315.6	2.9875	0.9987
Pb(II)	351.51	0.5963	0.9523	368.9	1.8567	0.9959

由表2的拟合结果可知, Cu(II)和Pb(II)都符合准二级动力学方程。

3.3 重复使用性能

采用0.1 mol/L HCl溶液对吸附金属离子后的OPP进行解吸时, 解吸率达到95%。将再生后南瓜皮进行5次吸附-解吸实验, 结果如图7所示。由图7可知, 吸附-解吸实验5次后, OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附量并没有显著下降, 说明OPP的重复使用性能良好。

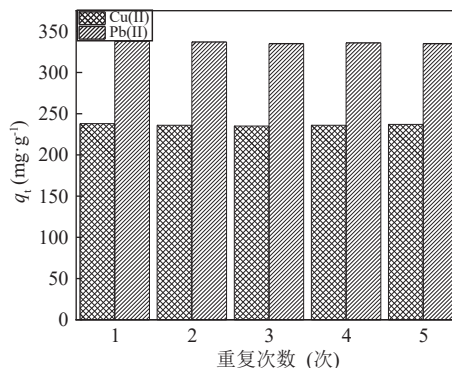


图7 重复使用性能。

Figure 7 Reusable performance.

4 结论

(1) 溶液pH值为5时, OPP对Cu(II)和Pb(II)的最大吸附量分别为238.09 mg/g和338.98 mg/g; 2种金属离子均在60 min内达到吸附平衡;

(2) OPP对Cu(II)和Pb(II)的吸附均符合Langmuir吸附等温模型和准二级动力学方程;

(3) OPP重复使用5次, 吸附量没有发生显著的变化, 说明OPP在含重金属废水处理中具有应用前景。

参考文献

- 1 黄婉娟. 固体废物中的重金属对土壤及地下水污染的研究[J]. 黑龙江环境通报, **2023**, 36(6):25-27.
- 2 张景景. 水体中染料及重金属的来源、检测及去除技术: 综述[J]. 山东化工, **2023**, 52(12):93-95.
- 3 高利亚. 重金属水污染处理方法的研究进展[J]. 化学工程师, **2022**(4):56-60.
- 4 贾璐璐, 冯小燕, 田玉婷, 任晓委, 邹立娜, 荣胜忠, 马宏坤. 食物中重金属检测方法的研究进展[J]. 实用预防医学, **2022**, 29(9):1148-1153.
- 5 曹涛涛, 徐豪, 曹运江. 采矿区地下水重金属污染特征及其修复技术[J]. 云南化工, **2021**, 48(12):94-96.
- 6 鲁秀国, 郑宇佳, 武今巾. 改性核桃壳生物炭对模拟水样中Pb(II)的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸附, **2021**, 37(1):26-41.
- 7 郑涛, 李成才, 朱海霖. 二维MOF-5/PVDF复合膜的制备及其在重金属离子Cu²⁺吸附中的应用[J]. 化工新型材料, **2023**, 51(10):265-271.
- 8 Zhao K, Zhao X, Gao T B, Li X, Wang G Q, Pan X X, Wang J S. Dielectrophoresis-assisted removal of Cd and Cu heavy metal ions by using Chlorella microalgae [J]. *Environmental Pollution*, **2023**, 334: 122110.
- 9 Wang F X, Li S H, Liang J W, Wang Y W, Song H R, Yang J W, Zou X L, Li C P. Removal and reuse of heavy metal ions on mildly oxidized Ti₃C₂@BF membrane via synergistic photocatalytic-photothermal approach [J]. *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 458:131954.
- 10 Song W, Zhang X, Zhang L, Yu Z H, Li X G, Li Y F, Cui Y, Zhao Y X, Yan L G. Removal of various aqueous heavy metals by polyethylene glycol modified MgAl-LDH: Adsorption mechanisms and vital role of precipitation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, **2023**, 375:121386.
- 11 Maslova M, Ivanenko V, Yanicheva N, Gerasimova L. The effect of heavy metal ions hydration on their sorption by a mesoporous titanium phosphate ion-exchanger [J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, 35:101233.
- 12 谢修鑫, 廖立兵, 雷馨宇, 王丽娟, 唐晓尉. EDTA-LDH/zeolite 制备及其对重金属离子的吸附[J]. 硅酸盐通报, **2024**, 43(1):370-381.
- 13 王宸杨, 贾洁, 李发学. β -环糊精基金属有机框架材料的制备及其对重金属离子的吸附[J]. 纺织学报, **2023**, 44(8):158-166.
- 14 李超, 王丽萍, 戴崑, 高桂梅, 张云峰, 洪雨, 许立军, 崔永杰. 高硅渣碱熔水热合成13X分子筛及吸附铅铜锌离子研究[J]. 无机盐工业, **2023**, 55(9):88-93.
- 15 常艳文, 王颖, 赵海丽. 氧化锰改性树脂吸附剂的制备及重金属吸附性能[J]. 化学工程师, **2023**(6):109-113.
- 16 赵雪, 赵欣鑫, 赵佐平, 杨超, 邱若琪, 丁聪, 杨乐, 陈旭杰. 秸秆生物质炭处理重金属废水研究现状及展望[J]. 生态毒理学报, **2024**, 19(1): 31-39.
- 17 吕晓丹, 潘凯波, 侯雨, 仇荣花, 唐秀平, 梁嘉韵, 龚诗楚, 杨柏. 废旧棉花纤维改性水凝胶的合成及其对重金属离子的吸附研究[J]. 分子科学学报, **2023**, 39(5):431-438.
- 18 Rashid J, Tehreem F, Rehman A, Kumar R. Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue [J]. *Science of the Total Environment*, **2019**, 671 : 369-376.
- 19 余琦, 刘伟军, 田中训, 纪玮. 含氮官能团种类对活性炭纤维吸附催化SO₂的影响[J]. 原子与分子物理学报, **2022**, 39(1): 49-55.

Oxidative Modification of Pumpkin Peel and Its Adsorption Performance for Cu (II) and Pb (II)

CHEN You-ning*, ZHANG Run-pu, HUANG Jin-hong, WANG Min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract Oxidized pumpkin peel (OPP) biosorbent was prepared by modifying the agricultural waste pumpkin peel (PP) using H₂O₂. The adsorbent was characterized before and after modification using infrared spectroscopy, XRD, and XPS, and the adsorption performance of pumpkin peel biosorbent for Cu(II) and Pb(II) was investigated. The results showed that the adsorption capacity of pumpkin peel for Cu(II) and Pb(II) increased significantly after modification. The maximum adsorption capacity of modified pumpkin peel for Cu(II) and Pb(II) was 238.09 mg/g and 338.98 mg/g at pH 5.0, respectively. The adsorption isotherms of Cu(II) and Pb(II) were consistent with the Langmuir model, which indicated that the adsorption process was a mono-molecular layer adsorption, and the kinetics of adsorption of the two metals were consistent with the quasi-secondary kinetic equation. After five adsorption-desorption cycle experiments, there was no significant change in the adsorption capability for hydrogen peroxide-modified pumpkin skin, indicating that hydrogen peroxide-modified pumpkin skin has good reusability and has potential application in the treatment of heavy metal wastewater.

Keywords Agricultural waste, Pumpkin peel, Hydrogen peroxide Heavy metal ion, Adsorption

* Corresponding author: CHEN You-ning, E-mail: cyn5363@163.com.